

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

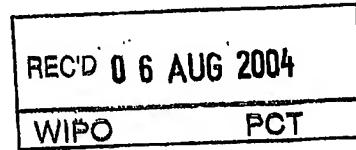
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月23日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-177923

[ST. 10/C]: [JP 2003-177923]

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0002374  
【提出日】 平成15年 6月23日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内  
【氏名】 依田 真樹  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005887  
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2番 5号  
【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005278  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 精密鋳造用ロストワックス組成物及び精密鋳造用模型の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の（1）～（5）で規定されるポリエチレン系ワックスを含有することを特徴とする精密鋳造用ロストワックス組成物。

（1）エチレン単独重合体、もしくはエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの共重合体であり、

（2）135℃デカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.05～0.20 dl/gであり、

（3）軟化点が88～125℃であり、

（4）針入硬度が7 dmm以下であり、

（5）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比（M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）が1.7～3.3である。

【請求項 2】 ポリエチレン系ワックスの含有量が5～50重量%である請求項1記載の精密鋳造用ロストワックス組成物。

【請求項 3】 ポリエチレン系ワックスの酸価が、0.5～5.0 KOH·mg/gである請求項1又は2に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物。

【請求項 4】 請求項1乃至4に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物を使用することを特徴とする精密鋳造用模型の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はロストワックス法による精密鋳造用模型の作製に用いられるロストワックス組成物、及びそのロストワックス組成物を用いた精密鋳造用模型の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ロストワックス法による精密鋳造は近来、ジェットエンジン部品、原子炉部品

及び一般機械部品の製造において益々重要となってきている。その方法は一般に次の工程で行なわれる。すなわち最初に金型にワックス組成物を注入して所望のワックス模型を作り、このワックス模型を耐火物のスラリーに浸漬し、スラリーの乾かない内に耐火物粒をふりかけ、耐火物粒でワックス模型をおおい、このような浸漬、ふりかけを繰返してコーティング層を厚くし、最終スラリーで覆い乾燥させ、ついで加熱によりワックス模型を溶出して鋳型を作る。この鋳型を用いて金属溶融物を鋳込み、砂落し湯口切断、仕上げを経て製品が作られる。

### 【0003】

このようなロストワックス法による精密鋳造におけるワックス模型に使用される模型材料（以下これをロストワックスと称す）としては、その製造プロセスの特殊性及び製品が精密鋳造品であることから、（1）寸法精度のよいことすなわち凝固収縮率、面引け（平滑面の窪み）の小さいこと、（2）金型からの離型性のよいこと、（3）ワックス模型の表面肌がすぐれていること、すなわちフローライン（金型内部でのワックスの流れの筋状の模様）や射出成形時の気泡の巻き込みがないこと、（4）流動性がよく、成形温度範囲の広いこと、（5）使用後回収し、何回も再使用が可能のこと、（6）曲げ強さが大きいこと、（7）鋳型を作る際にシェル割れのないこと等が要求される。

### 【0004】

ロストワックスは通常数種の材料からなる組成物であり、その材料としては、動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、天然ロジン、ロジン誘導体及び石油樹脂等の樹脂などが主に挙げられる。しかし、従来使用されているロストワックスは、成型模型の収縮及び面引けが大きく、かつ曲げ強度が低くてもろいばかりでなく、成形時に金型からの離型性に劣る欠点があるため、複雑な形状かつ表面状態の良好なロストワックス模型を寸法精度良く成型するのが困難であった。

### 【0005】

これらの欠点を改良するものとして、ロストワックスに種々の添加剤、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、安息香酸、ナフタリン、脂肪酸アミド、ペンタエリスリット等の多価アルコール及びそのエステル、ビスフェノール等の有機化

合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブチレン等の合成樹脂の粉体又は球体或いは澱粉等を添加して成形模型の強度を高め、金型からの取出時の損傷を防ぐことも既に提案されている。このような添加剤（以後フィラーと称す）は凝固収縮率を低減し、面引けの改善に対しては或る程度有効であるが、ワックス模型を溶出して鋳型を作る際に鋳型にひびが入る現象（シェル割れ）がしばしば起つたり、またその流動性が低いため、効率良く鋳造品を製造することが困難であった。

### 【0006】

#### 【本発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は複雑な形状の鋳造品を精度良くかつ効率的に製造するために、上述の（1）～（7）の条件を満足する精密鋳造用ロストワックス組成物を得ることであり、また、ロストワックス組成物を用いた精密鋳造用模型の作製方法である。

### 【0007】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討の結果、ロストワックス組成物の成分として特定のポリエチレン系ワックスを特定の割合で使用することによりその課題を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

### 【0008】

すなわち、本発明は、次の（1）～（5）、すなわち、

（1）エチレン単独重合体、もしくはエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの共重合体であり、

（2）135℃デカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.05～0.20dl/gであり、

（3）軟化点が88～125℃であり、

（4）針入硬度が7dmm以下であり、

（5）ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比（M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）が1.7～3.3である

で規定されるポリエチレン系ワックスを含有することを特徴とする精密鋳造用ロ

ストワックス組成物であり、また、前記の精密鋳造用ロストワックス組成物を使用することを特徴とする精密鋳造用模型の作製方法である。

### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について説明する。

### 【0010】

本発明において、ポリエチレン系ワックス以外のロストワックス組成物の成分としては、通常使用されている樹脂であれば特に限定されずに用いることができ、例えば動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、脂環族系水添タッキファイヤー、ロジン系樹脂、変性ロジン樹脂またはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などを例示できる。本発明では、これらのポリエチレンワックス以外の樹脂は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

### 【0011】

以下に本発明で用いられるポリエチレン系ワックスについて説明する。

### 【0012】

本発明で用いられるポリエチレン系ワックスとしては、エチレン単独重合体、もしくはエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの共重合体である。ここで $\alpha$ -オレフィンとして好ましくは炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の $\alpha$ -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

### 【0013】

ポリエチレン系ワックスがエチレン系共重合体である場合には、エチレンから導かれる構成単位は80～99モル%、好ましくは90～99モル%の範囲で含有されることが望ましい。ポリエチレン系ワックスがエチレン共重合体であり、エチレンから導かれる構成単位が上記範囲内にあると、このポリエチレン系ワッ

クスを使用して得られるロストワックスが十分な硬度を有する。

#### 【0014】

ポリエチレン系ワックスは、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.05 \sim 0.20 \text{ d l} \cdot \text{g}^{-1}$  、好ましくは  $0.07 \sim 0.15 \text{ d l} \cdot \text{g}^{-1}$  の範囲にあることが望ましい。<sup>13</sup>  $5^{\circ}\text{C}$  デカリン中で測定した  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、適当な溶融粘度を有するため、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスは流動性が高く、成形性が良好である。 $[\eta]$  が  $0.20 \text{ d l/g}$  よりも大きいと流動性が低下し、例えば金型にロストワックスを射出成形により注入する場合、ロストワックスが充分に金型狭窄部に充填され難くなり、ワックス模型の致命的欠陥となる。また、 $[\eta]$  が  $0.05 \text{ d l/g}$  よりも小さいと十分な強度を有するロストワックス模型が得られない。

#### 【0015】

ポリエチレン系ワックスの軟化点が  $88 \sim 125^{\circ}\text{C}$  、好ましくは  $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$  、さらに好ましくは  $95 \sim 105^{\circ}\text{C}$  の範囲にあることが望ましい。軟化点が上記範囲にあると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスは幅広い温度で成形性が良好であり、かつ成形されたワックス模型の曲げ強度や表面肌が優れている。

#### 【0016】

ポリエチレン系ワックスの針入硬度が  $7 \text{ d mm}$  以下、好ましくは  $4 \text{ d mm}$  以下であると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックス模型は、十分な曲げ強度を有する。

#### 【0017】

ポリエチレン系ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定された重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が  $1.7 \sim 3.3$  の範囲にあることが望ましい。 $M_w/M_n$  が上記範囲にあると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスの寸法精度が優れ、かつワックス模型の曲げ強度が優れている。

#### 【0018】

さらに上記ポリエチレン系ワックス  $5 \text{ KOH} \cdot \text{mg/g}$  以下の酸価を有することが

望ましい。酸価が上記範囲にあると鋳型を作る際シェル割れ少ない。酸価が5K0 H·mg/gよりも多いと、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスは臭気が多く作業性が好ましくない。

上述したような酸価を有するポリエチレン系ワックスは、チーグラー系触媒やメタロセン系触媒等を用いて得られたポリエチレン系ワックスを、公知の方法（例えば特開平11-80252）にしたがって酸化することによって得ることができる。

### 【0019】

本発明のエチレン系重合体の製造例を次に説明するが、これらの例に限定されるものではない。例えば周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とかなる以下のようなメタロセン系触媒を用いて製造される。

### 【0020】

（メタロセン化合物）

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

### 【0021】

### 【化1】



### 【0022】

ここで、 $M^1$ は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 $x$ は遷移金属 $M^2$ の原子価、 $L$ は配位子である。 $M^1$ で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 $L$ は遷移金属 $M^1$ に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子 $L$ はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子 $L$ としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-また

はt-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

### 【0023】

上記のメタロセン化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

### 【0024】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルfonyl酸含有基（-SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、R<sup>1</sup>はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

（メタロセン化合物の例-1）

上記一般式（1）で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式（2）で表される。

### 【0025】

#### 【化2】



### 【0026】

ここで、M<sup>1</sup>は周期表第4族から選ばれる遷移金属、R<sup>2</sup>はシクロペンタジエニ

ル骨格を有する基（配位子）、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立にシクロペニタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。

### 【0027】

M<sup>1</sup>がジルコニウムであり、かつシクロペニタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス（シクロペニタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1,3-ジメチルシクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

### 【0028】

上記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペニタジエニル基を1,2-位置換シクロペニタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

### 【0029】

またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式（2）において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の少なくとも2個、例えばR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>がシクロペニタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このときR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、前述したシクロペニタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

### 【0030】

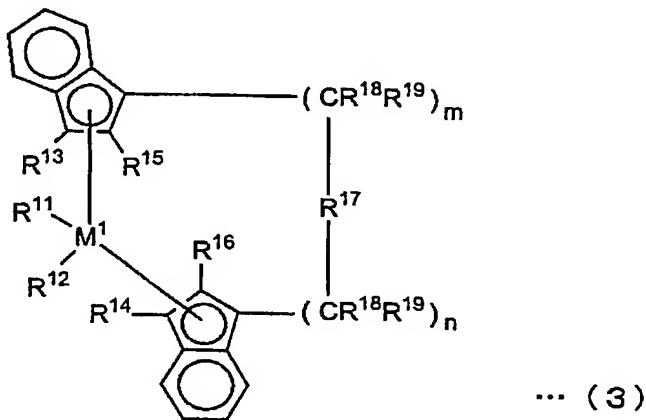
このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

（メタロセン化合物の例-2）

またメタロセン化合物の例としては、下記一般式（3）で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0031】

【化3】



【0032】

ここで、M<sup>1</sup>は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

【0033】

R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のアリーロキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数7～40のアルキルアリール基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、塩素原子であることが好ましい。

【0034】

R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；-N(R<sup>20</sup>)<sub>2</sub>、-S R<sup>20</sup>、-OSi(R<sup>20</sup>)<sub>3</sub>、-Si(R<sup>20</sup>)<sub>3</sub>または-P(R<sup>20</sup>)<sub>2</sub>基である。ここで、R<sup>20</sup>はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、特に水素

原子であることが好ましい。

### 【0035】

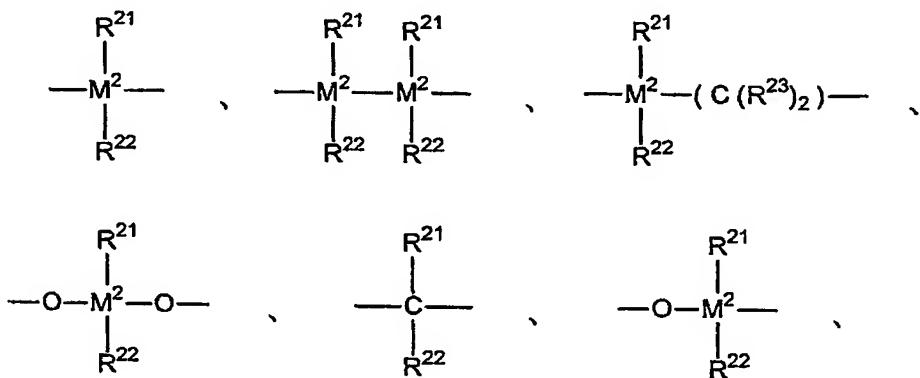
R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、水素原子が含まれないことを除きR<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>と同じであって、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じである。R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

### 【0036】

上記一般式（3）において、R<sup>17</sup>は次の群から選ばれる。

### 【0037】

#### 【化4】



### 【0038】

=B R<sup>21</sup>、=A<sub>1</sub> R<sup>21</sup>、-G e-、-S n-、-O-、-S-、=S O、=S O<sub>2</sub>、=N R<sup>21</sup>、=C O、=P R<sup>21</sup>、=P (O) R<sup>21</sup>など。M<sup>2</sup>はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のフルオロアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアリール基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。「R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>」または「R<sup>21</sup>とR<sup>23</sup>」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒にになって環を

形成してもよい。また、R<sup>17</sup>は、=C R<sup>21</sup> R<sup>22</sup>、=S i R<sup>21</sup> R<sup>22</sup>、=G e R<sup>21</sup> R<sup>22</sup>、-O-、-S-、=SO、=PR<sup>21</sup>または=P(O)R<sup>21</sup>であることが好ましい。R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、R<sup>21</sup>と同じものが挙げられる。mおよびnは互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。

### 【0039】

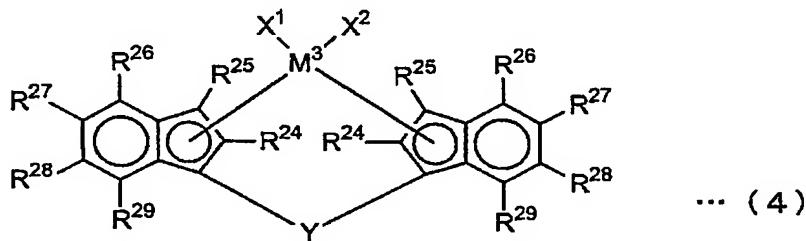
上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

(メタロセン化合物の例-3)

また、メタロセン化合物としては、下記一般式(4)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

### 【0040】

#### 【化5】



### 【0041】

式(4)中、M<sup>3</sup>は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。R<sup>24</sup>は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1～3のアルキ

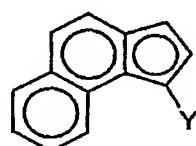
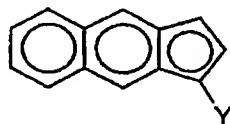
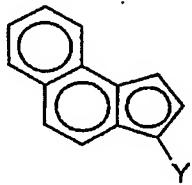
ル基であることが好ましい。R25は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。R26、R27、R28およびR29は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R26とR27、R27とR28、R28とR29のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR29が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。X1およびX2は互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>30</sup>-、-P(R<sup>30</sup>)-、-P(O)(R<sup>30</sup>)-、-BR<sup>30</sup>-または-A<sub>1</sub>R<sup>30</sup>-（ただし、R<sup>30</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

#### 【0042】

式(4)において、R26とR27、R27とR28、R28とR29のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、M<sup>3+</sup>に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

#### 【0043】

#### 【化6】



## 【0044】

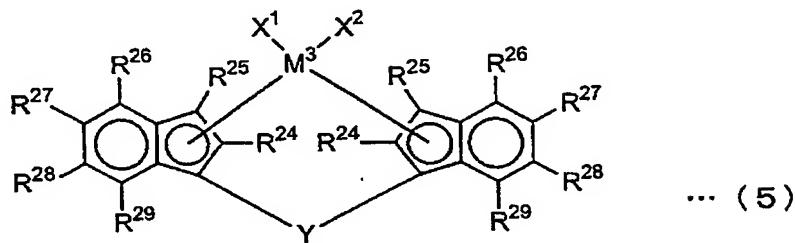
(式中、Yは前式に示したものと同じである。)

(メタロセン化合物の例-4)

メタロセン化合物としては、また下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

## 【0045】

## 【化7】



## 【0046】

式(5)中、M<sup>3</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>およびR<sup>29</sup>は、上記一般式(4)と同じである。R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>およびR<sup>29</sup>のうち、R<sup>26</sup>を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、R<sup>26</sup>とR<sup>28</sup>、またはR<sup>28</sup>とR<sup>29</sup>がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>で例示した置換基が挙げられる。R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>およびR<sup>29</sup>のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。またR<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>およびR<sup>29</sup>は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>と同様のものが挙げられる。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびYとしては、上記と同様のものが挙げられる。

## 【0047】

上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

## 【0048】

r a c-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル

－1－インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン－ビス(2,4,6－トリメチル－1－インデニル) ジルコニウムジクロリドなど。

### 【0049】

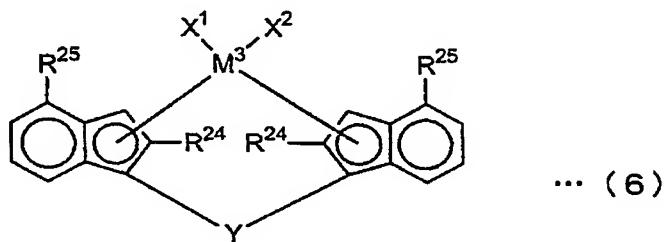
これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例－5)

メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

### 【0050】

【化8】



### 【0051】

式(6)中、M<sup>3</sup>、R<sup>24</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびYは、上記一般式(4)と同じである。R<sup>24</sup>は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましい。R<sup>25</sup>は、炭素原子数6～16のアリール基を示す。R<sup>25</sup>はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

### 【0052】

上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

### 【0053】

rac-ジメチルシリレン－ビス(4-フェニル－1-インデニル)ジルコニ

ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-6)

またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0054】

【化9】



【0055】

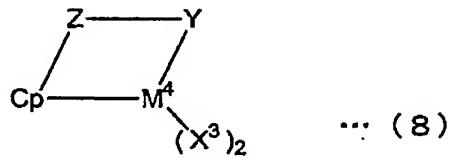
ここで、 $M^4$ は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。 $La$ は非局在化 $\pi$ 結合基の誘導体であり、金属 $M^4$ 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 $X^3$ は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

【0056】

この化合物の中では、次式(8)で示される化合物が好ましい。

【0057】

【化10】



【0058】

式(8)中、 $M^4$ は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 $X^3$ は上

記一般式（7）で説明したものと同様である。CpはM<sup>4</sup>にπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素（例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫）である。Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成していくてもよい。

### 【0059】

このような式（8）で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

### 【0060】

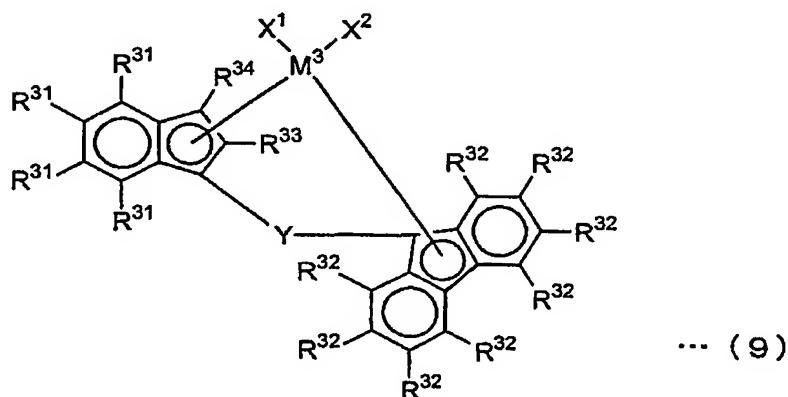
（ジメチル（t-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シラン）チタンジクロリド、（（t-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1,2-エタンジイル）チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることもできる。

（メタロセン化合物の例-7）

またメタロセン化合物としては、下記一般式（9）で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

### 【0061】

### 【化11】



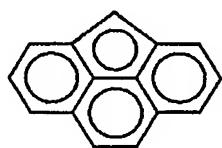
### 【0062】

式（9）中、M<sup>3</sup>は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>31</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子

数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、またはR31で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R31により形成される環は、R31が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR31以外のR31は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。R32は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、R32で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、R32により形成される環は、R32が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成しているR32以外のR32は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、R32で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

[0063]

【化 1 2】



[0064]

R<sup>32</sup>は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子また

はメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基としてR<sup>32</sup>を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。また、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよい。R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、上記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>は、少なくとも一方が炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>とから形成された共役ジエン残基である。X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>35</sup>-、-P(R<sup>35</sup>)-、-P(O)(R<sup>35</sup>)-、-BR<sup>35</sup>-または-A<sub>1</sub>R<sup>35</sup>-（ただし、R<sup>35</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらの2価の基のうちでも、-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、R<sup>35</sup>は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。Yは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価の

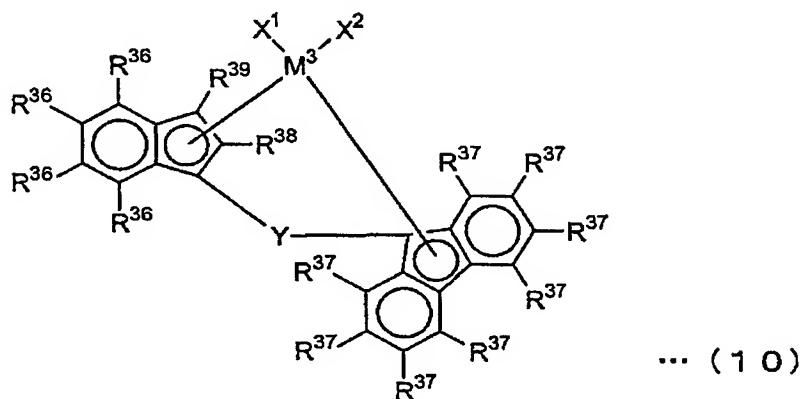
ゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

(メタロセン化合物の例-8)

またメタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0065】

【化13】



【0066】

式(10)中、M<sup>3</sup>は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>36</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R<sup>36</sup>はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n-プロピル、i-ブロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。R<sup>37</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアル

ケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。R37はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチルの炭素原子数1～4の炭化水素基であることが好ましい。また、上記R36とR37は、互いに同一でも異なっていてもよい。R38およびR39は、いずれか一方が炭素原子数1～5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R38およびR39は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1～3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>40</sup>-、-P(R<sup>40</sup>)-、-P(O)(R<sup>40</sup>)-、-BR<sup>40</sup>-または-AR<sup>40</sup>-（ただし、R<sup>40</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

### 【0067】

以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合せて用い

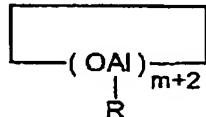
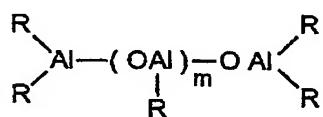
られる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

(有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このような公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。

【0068】

【化14】



【0069】

ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。

【0070】

アルミノオキサンは式(OAl(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位（ここで、R'およびR''はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R'およびR''は相異なる基を表す。）からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

(イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物（イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある）としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フル

オロフェニル) ボロン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トトリル) ボロン、トリス (o-トトリル) ボロン、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

### 【0071】

上記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

### 【0072】

上記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることもできる。

### 【0073】

上記ボラン化合物としては、デカボラン (9) ; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

### 【0074】

上記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (9) 、1, 3-ジカルバノナボラン (8) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属

カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0075】

このようなイオン化イオン性化合物は、単独あるいは2種以上組み合せて用いられる。

【0076】

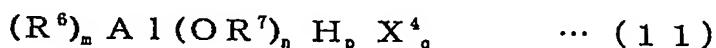
またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とともに、以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(有機アルミニウム化合物)

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(11)で表される有機アルミニウム化合物、

【0077】

【化15】



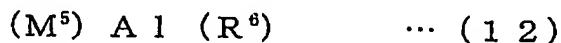
【0078】

(式中、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基である。X<sup>4</sup>はハロゲン原子である。mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3を満たす数であって、しかもm+n+p+q=3である。)

及び下記一般式(12)で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などが挙げられる。

【0079】

【化16】



【0080】

(式中、M<sup>5</sup>はLi、NaまたはKであり、R<sup>6</sup>は上記一般式(11)のR<sup>6</sup>と同じである。)

(重合)

本発明で用いられるポリエチレン系ワックスは、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常液相で単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンとを通常液相で共重合させることにより得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

#### 【0081】

重合方法は、ポリエチレン系ワックスがヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、ポリエチレン系ワックスが溶剤と共に存または単独で溶融した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。

#### 【0082】

重合をバッチ法で実施するに際しては、上記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（A1／遷移金属）で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で表して、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。重合反応は、通常、温度が-20～+150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa（80kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）以下、好ましくは0を超えて4.9MPa（50kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）以下の条件下に行われる。重合に際して、エチレンおよび必要に応じて用いられる $\alpha$ -オ

レフィンは、上記した特定組成のポリエチレンワックス (A) が得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレンワックス (A) が得られる。重合反応は、特に（メタロセン化合物の例-6）で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。さらに本発明では、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造することが好ましい。

#### 【0083】

本発明において、ポリエチレン系ワックスの添加量はロストワックス組成物に対して5～50重量%、好ましくは5～20重量%が使用される。ポリエチレン系ワックスが5重量%未満の場合は、出来上がったロストワックス模型の強度は十分でなく、表面肌が不良となる。50重量%を越える場合は、ロストワックス模型の成形時に金型からの離型性に劣り、シェル割れも多く、また出来上がったロストワックス模型の寸法安定性が好ましくない。本発明のポリエチレン系ワックスの添加量範囲においては、一般にポリエチレン系ワックス量が増加すると寸法安定性、面びけが改良され、曲げ強度が増加し、表面肌も向上する。

#### 【0084】

本発明において、ポリエチレン系ワックス以外のロストワックス組成物の成分としては、通常使用されている樹脂であれば特に限定されずに用いることができ、例えば動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、脂環族系水添タッキファイヤー、ロジン系樹脂、変性ロジン樹脂またはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などを例示できる。本発明では、これらのポリエチレンワックス以外の樹脂は、1種単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0085】

本発明のポリエチレン系ワックス含有ロストワックスは一般に射出成形等によって金型に注入されロストワックス模型が得られるが、このロストワックス模型

は凝固収縮率、面引け共に少なく寸法精度が安定であると共に曲げ強度も高いので比較的大型のロストワックス模型にも支障なく使用できる。またその表面肌もフローラインによるシワや気泡の巻き込みの極めて少ないなめらかなものであり製品の品質向上に貢献する所が大きい。また、このロストワックス組成物は使用後回収されそのベースワックスは何回も再使用が可能である。

#### 【0086】

このようにして得られたロストワックス模型は常法により耐火物のスラリーに浸漬し、スラリーの乾かない内に耐火物粒をふりかけ、耐火物粒でワックス模型をおおい、このような操作を繰返し最終スラリーで覆い乾燥させ、そのままあるいは鋳枠におさめてバックアップし乾燥した後、中のワックス組成物を加熱溶融して排出し、原型の空洞を作り（鋳型の形成）、鋳型を焼成した後、溶融金属を流入させて凝固させ、砂落し、湯口切断、仕上げを経て所望の精密鋳造物を得る。本発明のポリエチレン系ワックス含有ロストワックス模型を用いると、このロストワックス模型を溶出して鋳型を形成する際、熱膨張率が小ないのでシェル割れを生ずることなく精密鋳造品を得ることができる。

#### 【0087】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。これらの例に記載の部は特に記載のない限り重量部を意味する。

#### 【0088】

なお、以下に記載するポリエチレン系ワックスの物性は以下のようにして測定した。

溶融粘度 : ワックスの溶融粘度は、ブルックフィールド粘度計を用いて140°Cで測定した。

極限粘度  $[\eta]$  : 極限粘度  $[\eta]$  は、ASTM D1601に従って測定した。

密度 : 密度は、JIS K6760に従って測定した。

軟化点 : 軟化点はJIS K2207に従って測定した。

針入硬度 : 針入硬度はJIS K2207に従って測定した。

酸価 : 酸価は、JIS K5902に従って測定した。

$M_w/M_n$  : GPCによって測定された重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) を評価した。GPCの測定装置はAlliance 2000 (Waters社) を使用し、カラムにはTSKgel GMH<sub>6</sub>-HT×2+TSKgel GMH<sub>6</sub>-HTL×2 (それぞれ7.5mmI.D.×30cm, 東ソー社) を使用し、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬 特級試薬) を使用した。測定は、カラム温度140℃、移動相流速1.0mL/minの条件下で実施し、検出には示差屈折計を用いた。分子量校正には単分散ポリスチレンを用いた。

#### 【0089】

次に本発明で使用するポリエチレン系ワックスの合成例を示す。

##### [合成例1]

メタロセン触媒を用いて、次のようにしてポリエチレン系ワックスを合成した。十分に窒素置換した内容積2リットルのSUS製オートクレーブにヘキサン970mL及びプロピレン30mLを装入し、水素を1.8kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで系内の温度を150℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.004ミリモル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド(シグマアルドリッヂ社製)0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) に保ち、150℃で20分間重合を行なった。

#### 【0090】

少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン及びプロピレンをバージした。得られたポリマー溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]=0.07\text{dL/g}$ 、密度が920kg/m<sup>3</sup>、軟化点が109℃、 $M_w/M_n=1.9$ であるポリエチレン系ワックスを85.5g得た。

#### 【0091】

上記の合成作業を10回繰り返し、合成した10回分のメタロセン系ワックス

を溶融混合した後、冷却しサンプル1とした。

### 【0092】

#### [合成例2]

合成例1の合成において、ヘキサン960ml及びプロピレンを40ml、水素を1.3kg/cm<sup>2</sup>として装入した以外は合成例1と同様に合成を行なった。その結果、 $[\eta]=0.13\text{ dl/g}$ 、密度が922kg/m<sup>3</sup>、軟化点が105℃、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.4であるポリエチレン系ワックスを60.3g得た。

### 【0093】

上記の合成作業を10回繰り返し、合成した10回分のメタロセン系ワックスを溶融混合した後、冷却しサンプル2とした。

### 【0094】

#### 実施例1

C5 脂肪族不飽和炭化水素系石油樹脂（三井化学：ハイレツT500、数平均分子量1200）30部、ロジン系樹脂（播磨化成工業：ハリエスターC）20部、パラフィンワックス（日本精蠟：パラフィンワックス135）40部、及びポリエチレン系ワックス（サンプル1）10部をステンレス製容器に入れ、120～130℃の温度で20～30分間加熱溶融し、アジター式攪拌機でよく攪拌しロストワックス組成物を得た。

### 【0095】

#### 実施例2

実施例1において、ポリエチレン系ワックスとしてサンプル2を用いた以外は実施例1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

### 【0096】

#### 実施例3

実施例1において、ポリエチレン系ワックスとして低分子量ポリエチレンHW210P（三井化学）を用いた以外は実施例1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

### 【0097】

#### 実施例4

実施例1において、ポリエチレン系ワックスとして酸化型の低分子量ポリエチレンHW210MP（三井化学）を用いた以外は実施例1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

#### 【0098】

##### 比較例1

実施例1で用いたポリエチレン系ワックス10部を低分子量ポリエチレンHW4202E（三井化学）10部に変える以外は実施例1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

#### 【0099】

##### 比較例2

実施例1で用いたポリエチレン系ワックス10部を低分子量ポリエチレンHW400P（三井化学）10部に変える以外は実施例1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

#### 【0100】

##### 比較例3

実施例1で用いたパラフィンワックス40部及びポリエチレン系ワックス10部（計50部）をパラフィンワックス50部に変える以外は実施例1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

#### 【0101】

実施例1～4及び比較例1～3のロストワックス組成物、及び使用したポリエチレン系ワックスの物性をそれぞれ表1、表2に示す。

#### 【0102】

## 【表1】

表1 ロストワックス組成物の配合と物性

例	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
ロ ス ト ワ ク ス 組 成 物 の 配 合 (部)	C 5 系石油樹脂 (ハイレッソ T500)	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
	ロジン系樹脂 (ハリエスターC)	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
	パラフィンワックス (パラフィンワックス135)	4 0	4 0	4 0	4 0	4 0	5 0
	ポリエチレン系ワックス						
	サンプル1	1 0					
	サンプル2		1 0				
	HW210P			1 0			
	HW210MP				1 0		
	HW4202E					1 0	
	HW400P						1 0
物 性 値	軟化点/℃ (JIS K2207)	7 3	6 9	7 7	7 7	7 2	8 8
	針入度/dmm (JIS K2207)	2	2	1	1	2	1
	溶融粘度/mPa·s (140℃、B型粘度計)	1 8	3 2	3 1	3 2	4 1	7 8
	曲げ強さ/kg·cm <sup>-3</sup> (JIS K6911)	7 0	7 8	8 5	8 4	8 0	1 0 8

【0103】

【表2】

表2 ポリエチレン系ワックスの物性

物性項目	ポリエチレン系ワックス					
	サンブル1	サンブル2	HW210P	HW210MP	HW4202E	HW400P
溶融粘度 / mPa・s	1.5	8.0	8.0	8.0	3.0	6.50
[η] / dL・g <sup>-1</sup>	0.07	0.13	0.13	0.13	0.17	0.26
密度 / kg・m <sup>-3</sup>	920	922	940	940	950	978
軟化点 / °C	109	105	120	118	107	136
針入硬度 / dmm	7	7	4	3	5	1
融点 / KOHm g・g <sup>-1</sup>	0	0	0	1	2.0	0
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	1.9	2.4	3.0	3.0	5.2	2.8

## 【0104】

表1に示されるように、実施例1～4及び比較例1、2のロストワックス組成物は、曲げ強さが非常に優れている。しかし、比較例2のロストワックス組成物は溶融粘度が非常に高いため、成形条件が限定されてしまう。

## 〔射出成型試験〕

実施例1～4及び比較例1～3のロストワックス組成物を用いて次の條件で射

出成形試験を行った。

成形條件射出時ワックス温度：

68°C ; 実施例1～4、比較例1のロストワックス組成物

80°C ; 比較例2のロストワックス組成物

58°C ; 比較例3のロストワックス組成物

射出圧力 : 30 kg/cm<sup>2</sup>

射出保持時間 : 10秒

成形品のワックス模型の形状 : 図1、図2に示す如き寸法測定用模型と面引け測定用模型の2

種であり、夫々5個づつ成形した。

#### 【0105】

得られたロストワックス模型は25°Cの恒温室に24時間放置し寸法が安定したところで収縮率(%)、面引け(m/m)を測定した。収縮率は寸法測定用模型のA、B、C部の長さをノギスで測定し、金型の寸法との差から求めた。また面引けは面引け測定用模型のa面、b面の最も窪んだ箇所を、周辺部を基準として何m/m窪んだかをダイヤルゲージで測定したものである。凝固収縮率、面引けは模型各5個の測定値の平均である。更に各模型の肌のフローライン、気泡の巻き込みを肉眼で観察した。結果を表3に示す。

#### 【0106】

【表3】

表3

測定箇所		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
収縮率 (%)	A部	0.81	0.72	0.80	0.73	0.84	0.96	0.88
	B部	0.41	0.34	0.31	0.28	0.42	0.56	0.42
	C部	0.79	0.72	0.72	0.71	0.81	0.88	0.78
	Xs	0.67	0.59	0.61	0.57	0.69	0.80	0.65
面引け (寸/寸)	a面	0.37	0.29	0.31	0.26	0.44	0.58	0.39
	b面	0.33	0.31	0.32	0.29	0.40	0.57	0.34
	Xm	0.35	0.30	0.32	0.28	0.42	0.58	0.37
模型肌	フローライン	少	無	無	無	少	少	少
	気泡の巻き込み	無	無	無	無	少	多	無
離型性		12個	16個	16個	18個	11個	12個	6個
シェル割れ		小	小	小	小	中	大	小

## 【0107】

表3に示されるように、実施例1～4、及び比較例3のロストワックス組成物は凝固収縮率、面引けが小さく寸法精度が安定であることを示しフローライン、気泡の巻き込みが少なく、すぐれた表面肌を有する。

## 【0108】

鋳造品成形試験：実施例1～4及び比較例1～3のワックス組成物を用いて図3の1；軸部、2；ギヤ部、3；羽根部、4；底部、5；半球状のくぼみを有する複雑な形状のインペラー模型を射出成形機により作製した。射出条件はワックス温度65℃、射出圧30kg/cm<sup>2</sup>、射出保持時間10秒であった。

## 【0109】

次に得られた模型を用いて精密鋳造品を製造した。すなわち、ワックス模型をコロイダルシリカ、水、ジルコンフラワー、溶融シリカ、ムライトフラワー等からなるスラリーに浸漬し、スラリーの乾かない内にジルコンフラワー、ジルコン

サンド、アルミナサンド、ムライトフラワー等からなる砂をふりかけ、このような操作を6回繰り返した後最終スラリーでワックス模型をおおい、25℃で乾燥する。その後オートクレーブ中で7～9kg/cm<sup>2</sup>、150～160℃で10分間加熱溶融してワックス組成物を排出し鋳型を作り、鋳型の内外の割れ（シェル割れ）を目視により観察した。その後1050℃、1時間でこの鋳型を焼成し、ただちにステンレス鋼（SUS304）の溶融金属を流入させ、砂落し、湯口切断し、仕上げを経て鋳型物を得た。

### 【0110】

金型からの離型性、シェル割れの観察結果を表3に示す。

### 【0111】

離型性、シェル割れの評価方法は下記の通りである。

離型性：金型を溶剤で洗浄後、連続で成型し、何個目でそれなくなるかを示す（実験3回の平均）。

シェル割れ：

大；シェル割れが非常に多い

中；シェル割れがやや多い

小；シェル割れが殆ど生じない。

### 【0112】

表3に示されるように、実施例1～4及び比較例1、2のロストワックス組成物は離型性が優れている。さらに、実施例1～4及び比較例3のロストワックス組成物はシェル割れが少ない。

### 【0113】

#### 【発明の効果】

本発明の特定のポリエチレン系ワックスを所定量含んだロストワックス組成物は、次のような利点を有する。

（1）寸法精度のよいことすなわち凝固収縮率、面引け（平滑面の窪み）の小さく、（2）金型からの離型性の良好であり、（3）ワックス模型の表面肌が優れ、（4）流動性がよく、（5）使用後回収し、何回も再使用が可能であり、（6）曲げ強さが大きく、（7）鋳型を作る際にシェル割れが極めて少ない

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

図1は、寸法測定用のロストワックス型模型の斜視図である。

**【図2】**

図2は、面引け測定用のロストワックス模型の斜視図である。

**【図3】**

図3は、精密鋳造用インペラーロストワックス模型の斜視図である。

**【符号の説明】**

a 金型の表面

b 金型の裏面

1 軸部

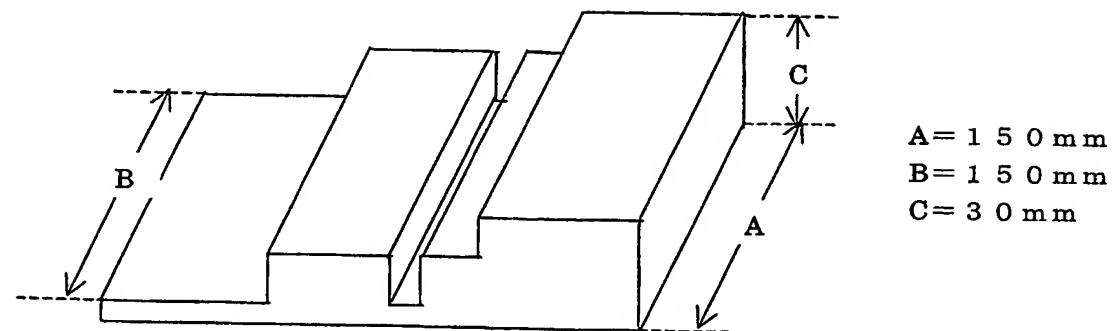
2 ギヤ部

3 羽根部

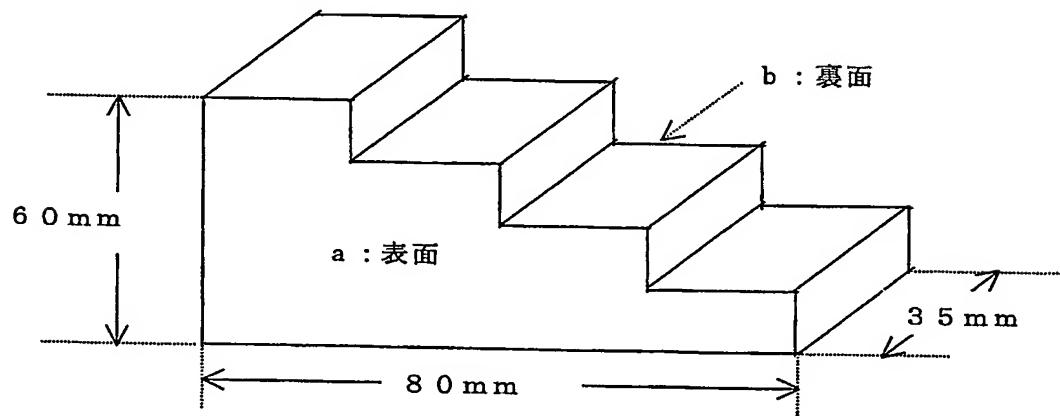
4 低部

【書類名】 図面

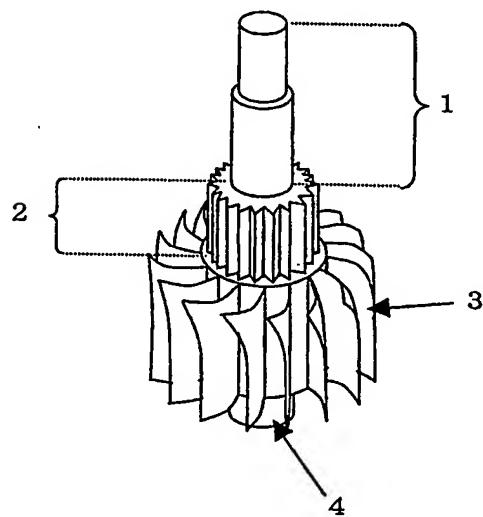
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複雑な形状の鋳造品を精度良くかつ効率的に製造するための精密鋳造用ロストワックス組成物及び精密鋳造用模型の作製方法を提供する。

【解決手段】 次の（1）～（5）で規定されるポリエチレン系ワックスを含有することを特徴とする精密鋳造用ロストワックス組成物

- （1）エチレン単独重合体、もしくはエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの共重合体であり、
- （2）135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05～0.20dl/gであり、
- （3）軟化点が88～125℃であり、
- （4）針入硬度が7mm以下であり、
- （5）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比（M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）が1.7～3.3である及び前記精密鋳造用ロストワックス組成物を使用することを特徴とする精密鋳造用模型の作製方法。

【選択図】 なし。

## 出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社

2. 変更年月日 2003年11月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
氏 名 三井化学株式会社